

**METHOD FOR MANUFACTURING TONER BY POLYMERIZATION METHOD**

**Patent number:** JP2002221824  
**Publication date:** 2002-08-09  
**Inventor:** IGA TAKASHI; OTA NOBUYASU; SATO KAZUHIRO  
**Applicant:** NIPPON ZEON CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03G9/087; C08F2/01; C08F2/18  
- **European:**  
**Application number:** JP20010018806 20010126  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002221824**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a toner including a process of granulating a dispersion liquid of a monomer composition containing polymerizable monomers by using a stirring device and a process of polymerizing the polymerizable monomers to obtain polymer particles, and to provide a method for manufacturing a toner by which polymer particles having a small particle size and sharp distribution of the particle size can be obtained.

**SOLUTION:** The method for manufacturing the toner includes a process of granulating a dispersion liquid of a monomer composition containing polymerizable monomers by using a stirring device and a process of polymerizing the polymerizable monomers to obtain the polymer particles. In the process of granulating the dispersion liquid by using the stirring device, the velocity A (m/s) at the top of the stirring vanes in the stirring device and the inner pressure B (MPa) of the processing part of the stirring device are controlled to satisfy the relation expressed by the formula (1):  $B \geq (0.02A - 0.45)$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-221824

(P2002-221824A)

(43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 9/087		C 0 8 F 2/01	2 H 0 0 5
C 0 8 F 2/01		2/18	4 J 0 1 1
2/18		G 0 3 G 9/08	3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-18806(P2001-18806)

(22) 出願日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 伊賀 隆志

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 太田 信保

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合法によるトナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、重合性単量体を重合して重合体粒子を得る工程を有するトナーの製造方法であって、小粒径で、かつシャープな粒子径分布を有する重合体粒子を得ることができるトナーの製造法を提供する。

【解決手段】 重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、前記重合性単量体を重合して重合体粒子を得る工程とを有するトナーの製造方法であって、前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度 A (m/s) と前記攪拌装置の処理部の内部圧力 B (MPa) との関係が、式 (1) :  $B \geq (0.02A - 0.45)$  となるように制御することを特徴とするトナーの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、前記重合性単量体を重合して重合体粒子を得る工程を有するトナーの製造方法であって、前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度  $A$  ( $m/s$ ) とその処理部の内部圧力  $B$  (MPa) との関係が、式(1)： $B \geq (0.02A - 0.45)$  となるように制御することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度  $A$  ( $m/s$ ) とその処理部の内部圧力  $B$  (MPa) との関係が、式(2)： $B \geq (0.02A - 0.43)$  となるように制御する請求項1記載のトナーの製造方法。

【請求項3】前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、前記攪拌装置の攪拌翼の先端速度  $A$  ( $m/s$ ) が  $22.5 m/s \sim 100 m/s$  で、前記分散液の造粒を行なう請求項1又は2記載のトナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、均一、かつシャープな粒子径分布を有するトナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を高速攪拌装置にて造粒した後、重合性単量体を重合させて重合体粒子を得るトナーの製造方法であって、前記攪拌装置を用いて分散液を造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度とその内部圧力との関係を所定の条件下に制御することを特徴とするトナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真装置や静電記録装置等において使用されるトナーは、一般に熱可塑性樹脂中に磁性体あるいは染料等の着色剤を溶融混練し、均一に分散させた後、粉碎、分級する粉碎法により、所定の粒子径分布に制御された粉碎トナーとして製造されていた。しかしながら、粉碎トナーを使用する場合、粉碎されやすい、すなわち、脆性の高い樹脂を使用しなければならず、脆性の高い樹脂を使用したトナーで現像を行なうと、現像ストレスにより更に微粉化され、選択現象やトナースペント等の劣化を生じやすい問題がある。また、この方法においては、着色剤等の微粒子を樹脂中に完全に均一に分散させることは困難であり、分散程度によってはトナー間で組成に分布を生じ、電荷不均一による画像や印刷性にムラ等のトナー現像特性の変動を引き起こす場合があった。

【0003】そこで、かかる粉碎法の欠点を改良する方法が種々開発されている。その最も代表的なトナーの製法として、重合法による静電荷現像用トナーの製造法が提案されている。重合法による製造法としては、乳化重合法や水系懸濁重合法があるが、乳化重合法としては、

例えば、特開昭61-273552号及び特開昭61-273553号公報に記載された製造方法が挙げられる。しかしながら、この製造方法による場合には、反応に有機溶媒を使用すること、及び粒子生成に長時間を要すること等の問題点があった。

【0004】また、水系懸濁重合法としては、例えば、特開昭61-22354号及び特開昭61-67039号公報に記載の懸濁装置として攪拌型ホモジナイザーを使用する製造法が知られている。しかし、この懸濁装置は開放系で高速回転で使用した場合、キャビテーションにより発生した気泡やエアの巻き込みにより、エネルギーを分散液に均一に作用させることが困難であり、粒子径及び粒子径分布の制御が不十分であった。

【0005】また、特開昭63-113561号及び特開平5-156555号公報では、生成粒子の小粒子径化と狭分布化を目的とした高圧式均質化機による分散液及びその分散液中での重合性単量体を処理する方法が提案されている。しかし、この方法によれば、目的粒子径、粒子径分布を得るためには数回パス操作を行なわなくてはならない。そのため、乳化物の発生を伴い、生成粒子径が  $5 \mu m \sim 16 \mu m$  の範囲内物を90%以上で含有する懸濁物は得られず、平均粒子径  $4 \mu m \sim 8 \mu m$  程度の狭分布化物の調製は困難であった。

【0006】さらに、特開平9-90671号公報には、重合性単量体、着色剤、離型剤等を含有する重合性単量体組成物を水系媒体系中で懸濁重合して製造する重合法トナーにおいて、懸濁装置に噴流式ホモジナイザーを使用することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法が記載されている。この方法によれば、高解像性用として適する  $4 \mu m \sim 8 \mu m$  の平均粒子径をもち、粒子径分布が極めて狭く、かつ内添される添加剤が均一に分散されたトナーを得ることができるとされる。

【0007】しかしながら、近年のトナーにおいては、さらなる高解像性が求められており、上述したトナーでも十分とはいえないのが現状である。したがって、より小粒径で、よりシャープな粒子径分布を有するトナーが得られる製造方法の開発が求められている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、重合性単量体を重合させることにより重合体粒子を得る工程を有するトナーの製造方法であって、粒子径分布が極めて狭い重合体粒子を得ることができるトナーの製造方法を提供することを課題とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題の解決を図るべく、本発明者は、重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、前記重合性単量体を重合させて重合体粒子を得る工程を有するト

ナーの製造方法において、前記分散液を攪拌装置を用いて造粒する際の条件を種々検討した。その結果、①前記攪拌装置の攪拌翼の先端速度A (m/s) と、攪拌装置の処理部の内部圧力 (内圧) B (MPa) とが所定の関係式を満たすように制御しながら単量体組成物の分散液を造粒すると、従来品に比して、小粒径で、かつ、シャープな粒子径分布を有する重合体粒子を得ることができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、重合性単量体を含む単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、前記重合性単量体を重合させて重合体粒子を得る工程を有するトナーの製造方法であって、前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度A (m/s) とその処理部の内部圧力B (MPa) との関係が、式(1):  $B \geq (0.02A - 0.45)$  となるように制御することを特徴とするトナーの製造方法を提供する。

【0011】本発明においては、前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度A (m/s) とその処理部の内部圧力B (MPa) との関係が、式(2):  $B \geq (0.02A - 0.43)$  となるように制御するのが好ましい。また、本発明においては、前記分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、該攪拌装置の攪拌翼の先端速度A (m/s) を22.5 m/s ~ 100 m/s で、前記分散液の造粒を行なうのがより好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、少なくとも重合性単量体を含む単量体組成物を用いる。重合性単量体としては、主成分としてモノビニル系単量体が挙げられる。この重合性単量体が重合して重合体粒子を構成する結着樹脂となる。モノビニル系単量体としては、例えば、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等の不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン系単量体；2-ビニルピリジ

ン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル系単量体；等のモノビニル系単量体を挙げることができる。これらのモノビニル系単量体は、単独で、あるいは2種以上の単量体を組み合わせて用いることができる。これらのモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸誘導体等が好ましく、特にスチレン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが好適に用いられる。

【0013】また、これらのモノビニル系単量体とともに任意の架橋性モノマーを重合性単量体として用いると、定着性、特にオフセット性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N'-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3個以上のビニル基を有する化合物；等が挙げられる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを重合性単量体100重量部に対して、通常、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部の割合で用いる。

【0014】また、本発明においては、重合性単量体としてマクロモノマーを使用することができる。マクロモノマーは分子鎖の末端にエチレン性不飽和基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマー又はポリマーである。マクロモノマー分子鎖の末端に有するエチレン性不飽和基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基等を挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。マクロモノマーの使用量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好適には0.03~5重量部、さらに好適には0.05~1重量部である。この範囲であれば保存性と定着性との良好なバランスが得られる。

【0015】前記単量体組成物は、重合性単量体のほかに、着色剤、帯電制御剤、分子量調整剤、重合開始剤、離型剤等の他の配合物を含有させることができる。着色剤としては、一般にトナー用の着色剤として周知の染料や顔料等を使用することができる。着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40 nmであるものが好ましい。20 nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、カブリの多いトナーになりやすい。一方、40 nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、環境安全上の問題が起こることがある。

【0016】フルカラートナーを得る場合、着色剤とし

て、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180及び181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251及びC. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が使用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17及び60等が挙げられる。これらの着色剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。

【0017】帯電制御剤としては、各種の正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤としては、例えば、ボントロンN01（オリエント化学社製）、ニクロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ヶ谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）、ボントロンE-81（オリエント化学社製）、ボントロンE-84（オリエント化学社製）、ボントロンE-89（オリエント化学社製）、ボントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NXVP434（ヘキストインダストリー社製）、COPY CHARGE NEGVP2036（ヘキストインダストリー社製）、TNS-4-1（保土ヶ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ヶ谷化学社製）、LR-147（日本カーリット社製）等の帯電制御剤、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報等に記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報、特開平3-243954号公報等に記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御剤（帯電制御樹脂）を用いることができる。帯電制御樹脂を使用すると、高速連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる。帯電制御剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部の範囲である。

【0018】離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレン等の低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子

量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックコポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレン及びこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックコポリマー等の末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバ等の植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブシュワックス等の合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトララウレート等のペンタエリスリトールエステルやジペンタエリスリトールヘキサミリスレート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサラウレート等のジペンタエリスリトールエステル等の多官能エステル化合物；等の1種又は2種以上を例示することができる。これらのうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス及びその変性ワックス、多官能エステル化合物等がトナーとしての定着-剥離性バランスの面で好ましい。離型剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲である。

【0019】分子量調整剤としては、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類； $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等を例示することができる。これらの分子量調整剤は、単量体組成物に含有させてもよいし、重合開始前、あるいは重合の途中で反応系に添加してもよい。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部用いられる。

【0020】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩；2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオンアミド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-

エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類；等を例示することができる。

【0021】また、これらの重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤を用いることもできる。これらのうち、使用される重合性単量体に可溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の開始剤をこれと併用することもできる。重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、より好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、造粒工程終了後に添加することもできる。

【0022】次いで、単量体組成物を分散媒体中に分散させて分散液を調製する。単量体組成物を分散させる分散媒体としては、水を主成分とする水系分散媒体が好ましく、これに分散安定剤が含まれているものがより好ましい。分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。

【0023】これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒子径分布を狭くする働きを有し、トナーの画像の鮮明性を向上させることができるので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させなかった場合には、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤が、重合中の重合体粒子の分散安定性並びにトナーの定着性と保存性とを改善する観点から好ましい。

【0024】用いられる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒子径分布D50（個数粒子径分布の50％累積値）が0.5μm以下であり、D90（個数粒子径分布の90％累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で使用される。この割合が少ないと十分な重合安定性を得ることが困難となり、凝集物が生成しやすくなる。逆に、この割合が多いとトナー粒径が細くなりすぎるので好ましくない。

【0025】前記水系分散媒体には、分散安定剤の他に水溶性の有機化合物あるいは無機化合物を含有させることができる。特に水溶性オキソ酸塩を含有せしめる場合には、粒子径分布がシャープなトナーを得ることができ好ましい。水溶性オキソ酸塩としては、ホウ酸塩、リン

酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩等が挙げられる。これらのうち、ケイ酸塩、ホウ酸塩及びリン酸塩が好ましく、ホウ酸塩が特に好ましい。ホウ酸塩としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム、テトラヒドロホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム十水和物、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム四水和物、ペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物、メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム八水和物等が挙げられる。リン酸塩としては、ホスフィン酸ナトリウム一水和物、ホスホン酸ナトリウム五水和物、ホスホン酸水素ナトリウム2.5水和物、リン酸二水素ナトリウム一水和物、リン酸二水素ナトリウム二水和物、ヘキサメタリン酸ナトリウム、次リン酸ナトリウム十水和物、二リン酸ナトリウム十水和物、二リン酸二水素ナトリウム、二リン酸二水素ナトリウム六水和物、三リン酸ナトリウム、cyclo-四リン酸ナトリウム、ホスフィン酸カリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸カリウム三水和物、メタリン酸カリウム等が挙げられる。ケイ酸塩としては、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム九水和物、水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム等が挙げられる。水溶性オキソ酸塩の量は、難水溶性無機化合物コロイド100重量部に対して、通常0.1～1000重量部、好ましくは1～100重量部の範囲である。水溶性オキソ酸塩は、溶解させて水系分散媒体中に含有させることができる。

【0026】単量体組成物を水系分散媒体に分散させる方法は特に限定されない。例えば、通常の製造装置の攪拌槽に単量体組成物と水系分散媒体とを添加して攪拌して分散させることができる。ここで用いられる攪拌槽は特に限定されず、化学装置において通常使われる槽に攪拌翼を備えた攪拌装置が設けられたものを用いることができる。攪拌翼は、一般的な攪拌装置に用いられているものであれば特に制限されないが、具体例としては、傾斜パドル翼、平パドル翼、プロペラ翼、アンカー翼、フアドラー翼、タービン翼、ブルマーゲン翼、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、フルゾーン翼（神鋼パンテック社製）、リボン翼、スーパーミックス翼（住友重機械工業社製）、A310翼（LIGHTIN社製）、A320（LIGHTIN社製）、インターミグ翼（エカート社製）等が例示される。これらの中でも、攪拌時の翼近傍の剪断速度を低下させながら、均一混合及び除熱能力を確保するため、傾斜パドル翼、マックスブレンド翼、フルゾーン翼、スーパーミックス翼、A310翼、A320翼、インターミグ翼が好ましく、生産性の観点から傾斜パドル翼がより好ましい。

【0027】攪拌翼の大きさは、製造設備に応じた大きさを選択することができる。好適な攪拌翼の大きさは、重合反応容器の内径Dと攪拌翼の回転直径（d）との関係d/Dが、通常0.2～0.8、好ましくは0.3～0.7である。攪拌翼は一段で使用してもよいし、多段

に配置して使用してもよく、更には異なる翼を組み合わせ使用することもできる。

【0028】好適な攪拌条件は、攪拌により消費される動力 $P$  [kW]を攪拌槽中の分散液の体積 $V$  [ $m^3$ ]で割った攪拌所要動力 $P_v$  [kW/ $m^3$ ]が、通常0.01～0.6、好ましくは0.05～0.5、より好ましくは0.08～0.4である。 $P_v$ 値が大き過ぎると、攪拌が強くなりすぎて、液滴の合が進行し、粒子径分布がブロードになることがある。逆に、 $P_v$ 値が小さ過ぎると、分散物の混合不良による造粒効率の低下で粒子径分布がブロードになることがある。本発明においては、この $P_v$ を適切な範囲にコントロールすることにより、得られるトナー粒子の粒子径分布をシャープにすることができる。又、攪拌翼先端速度は、攪拌効果と攪拌効率の観点から、通常0.3m/s～5m/s、好ましくは0.3m/s～4m/s、より好ましくは0.5m/s～3m/sの範囲である。この攪拌翼先端速度が過度に速い場合には粒子径分布がブロードになりやすくなることがある。

【0029】次に、上記のようにして得られた分散液を造粒して造粒物を得る。造粒は、先ず、前記分散液を攪拌装置内に送り込み、次いで、攪拌装置の攪拌翼を高速回転させることにより、分散液を小粒径で粒子径分布のシャープな液滴（重合性単量体組成物粒子）とすることにより行なわれる。

【0030】分散液の造粒に用いられる攪拌装置は、一般的には、重合性単量体組成物の分散液を処理部内に取り込み、該処理部内に設置された攪拌翼を高速で回転させて造粒する装置であれば特に限定されない。このような攪拌装置としては、例えば、（a）エバラムイルダー（荏原製作所社製）に代表される同心上に配置された櫛歯形状の回転子及び固定子を高速で回転させ、その回転子内側から固定子外側に分散液を流通させて回転子と固定子との間隙で分散液を攪拌させる装置、（b）クレアミックスCLM-0.8S（エム・テクニク社製）に代表される高速で回転するローターとそれを取り囲むスクリーンに生じる剪断力、衝突力、圧力変動、キャビテーション及びポテンシャルコアの作用によって造粒する装置、（c）TKホモミキサー（特殊機化工業社製）に代表されるタービン型攪拌機、及び、（d）TKフィルミックス（特殊機化工業社製）に代表される液を遠心力によって造粒槽側壁に押し付けて、液膜を形成し、該液膜に超高速で回転する攪拌具の先端が触れることによって造粒する装置等が挙げられる。

【0031】分散液の送液方法は特に限定されず、送液ポンプを用いることもできるし、圧送することもできる。圧送ポンプは一般的な送液に用いられるものであれば特に限定されないが、具体例としては、遠心ポンプ、ダイヤフラムポンプ、チューブポンプ、ロータリーポンプ、ギアポンプ等が挙げられる。これらの中でも、液滴

にかかる剪断力を抑制するため、チューブポンプ、ロータリーポンプやギアポンプを用いるか、圧送することが好ましい。

【0032】これらの中でも、（a）の同心上に配置された櫛歯形状の回転子及び固定子を高速で回転させ、その回転子内側から固定子外側に分散液を流通させて回転子と固定子との間隙で分散液を攪拌させる装置や、

（b）の高速で回転するローターとそれを取り囲むスクリーンに生じる剪断力、衝突力、圧力変動、キャビテーション及びポテンシャルコアの作用によって造粒する装置の使用が特に好ましい。

【0033】本発明においては、この攪拌装置を用いて単量体組成物の分散液を造粒するに際し、攪拌装置の攪拌翼の先端速度 $A$  (m/s)と該攪拌装置の内部圧 $B$  (MPa)との関係が、式(1):  $B \geq (0.02A - 0.45)$ 、好ましくは、式(2):  $B \geq (0.02A - 0.43)$ となるように制御して、分散液の造粒を行なう。 $B$ の値が $(0.02A - 0.45)$ よりも小さい条件で造粒を行なう場合には、小粒径かつ狭い粒子径分布を有する重合体粒子を得ることが困難となる。一方、内部圧 $B$ の上限は攪拌装置の耐圧力に依存し、装置ごとに上限が設定される。内部圧 $B$ は先端速度 $A$ によってその範囲が決まるが、通常0.05～1.5MPa、好ましくは0.1～1.0MPa、特に好ましくは0.3～5MPaである。

【0034】単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する機構は、一般的に次のように考えられる。すなわち、①高速で回転する攪拌翼の羽根の表面付近では、大きな速度勾配が存在し、高速剪断速度域を形成する。剪断力を受けた分散液は、微粒化する。②液体中で回転する羽根の後方には、真空部（キャビテーション）が発生する。これにより発生した気泡は、流速が低下し圧力が上がった時点で壊滅する。このとき、気泡が圧縮されて衝撃圧力が気泡内に生じ、この衝撃により微粒化が行なわれる。③高速で回転する攪拌翼により分散液に与えられた圧力エネルギーが急激に解放されると、運動エネルギーが増大する。分散液が攪拌装置の処理部内を通過する際に圧力波が生じる。これらにより微粒化が行なわれる。④大きな運動エネルギーをもった分散液が攪拌装置の処理部内を通過する際にジェット流（噴流）となる。噴流中にポテンシャルコア（粘性の作用を受けない速度領域）では、周囲の流体が高速度で吸引され、非常に高いエネルギーが与えられ、微粒化が行なわれる。実際には、①～④の作用の相乗効果により、小粒径で粒子径分布のシャープな造粒が達成されるものと考えられる。

【0035】単量体組成物を含む分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際し、前記式(1)、好ましくは式(2)の関係を満たすように制御する方法としては、例えば、攪拌装置の攪拌翼の回転速度を調節することによ

り攪拌翼の先端速度Aを調整しながら、同時に、単量体組成物の分散液を攪拌装置の処理室内に導入する液出

(入)口に流量調節バルブを取り付け、該バルブを調整することにより攪拌装置の処理部の内部圧力Bを所定値に設定する方法が挙げられる。

【0036】以下、図1～図3を参照にしながら攪拌装置を用いて単量体組成物の分散液の造粒について、前記(a)及び(b)のタイプ的高速攪拌装置を用いて造粒を行なう場合を例にとり、本発明の造粒工程をより具体的に説明する。前記(a)のタイプ的高速攪拌装置の代表例(エバマイルダー)の模式図を図1に示す。この攪拌装置は、注入口103に供給された分散液を櫛歯型をした回転子(攪拌翼)101、及び固定子102が内・外径差により互いにわずかな間隙を残して組み合わさっている部分を内側から外側へ流し、そのときに分散液を剪断し、微粒子化するものである。この攪拌装置においては、均一な粒径を有する重合体粒子を得る観点から、この工程は2回～10回程度繰り返されるのが好ましい。

【0037】また、この攪拌装置の回転子及び固定子の組合せとしては、粗歯—中歯又は細歯—中歯又は細歯の3段、粗歯—中歯又は細歯の2段、又は粗歯、中歯、細歯から選ばれる1段等が挙げられるが、いずれの組合せも可能である。この中でも粗歯と中歯及び／又は細歯が2ないし3段の組合せた攪拌装置の使用が好ましい。

【0038】そして、前記高速攪拌装置(エバマイルダー)の回転子101の先端速度A(m/s)と処理部の内部圧力B(MPa)とを、前記(1)、好ましくは(2)の関係式を満たすように造粒を行なうことにより、小粒径で、かつシャープな粒子径分布を有する重合体粒子を得ることができる。

【0039】前記(b)のタイプ的高速攪拌装置(クレアミックス)の一例の模式図を図2及び図3に示す。図2は、該高速攪拌装置のローター(攪拌翼)201とそれを取り囲むスクリーン202部分を示す模式図であり、図3は、該高速攪拌装置の全体を示す模式図である。この攪拌装置は、被処理液を高速で回転するローター(攪拌翼)201とそれを取り囲む固定されたスクリーン202により、剪断力、衝突力、圧力変動、キャビテーション及びポテンシャルコアの作用を生じさせる構造を有しており、これらの相乗効果により乳化・分散を行なうものである。

【0040】図2において、ローター201は、通常4,500～21,500rpmの回転数で回転する攪拌羽根であり、それを取り囲むスクリーン202は多数のスリット部を設けた固定環である。ローター201とスクリーン202との間隔(クリアランス)は、通常、0.1～1.3mmであり、単量体組成物の分散液は、分散液入口204からローター201とスクリーン202との帯域中へ供給される。

【0041】図3において、ローター201とスクリーン202は、例えば、約500ccのポット(加圧真空アタッチメント)203により囲まれており、温度センサー206、冷却ジャケット207及び冷却コイル208が配置されている。高速回転するローター201とスクリーン202により機械的エネルギーが与えられて、分散液を造粒することができる。

【0042】そして、前記高速攪拌装置(クレアミックス)のローター201の先端速度A(m/s)と、処理部の内部圧力内B(MPa)とを、前記(1)、好ましくは(2)の関係式を満たすように造粒を行なうことにより、小粒径で、かつシャープな粒子径分布を有する重合体粒子を得ることができる。

【0043】また、単量体組成物を含む分散液を攪拌装置を用いて造粒するに際しては、攪拌装置の攪拌翼の先端速度A(m/s)を、好ましくは22.5m/s～100m/s、より好ましくは30m/s～100m/sの範囲に設定する。攪拌翼の先端速度A(m/s)を22.5m/s～100m/sで造粒を行なうことにより、よりシャープな粒子径分布を有する重合体粒子を得ることができる。攪拌翼の回転数は攪拌装置にもよるが、通常、4,500～25,000、好ましくは10,000～25,000、より好ましくは15,000～25,000の範囲である。なお、高速攪拌装置等によって造粒を行う場合には、剪断発熱によって液温が上昇する。これを防止するため、造粒前の液温から造粒後の液温への上昇幅を強制冷却によって0～20℃、好適には0～15℃に抑えながら造粒を行うのが好ましい。

【0044】得られた造粒物は、図1に示す攪拌装置においては、排出口104へ送り出され、図2及び図3に示す攪拌装置においては、スクリーン202の間隙(スリット)により、ポット203内に噴出され、出口205から送り出される。

【0045】次いで、得られた重合性単量体組成物の造粒物を攪拌槽から重合反応槽へ移送して、該重合反応槽内で重合を行わせる。重合反応槽としては、化学装置において通常使われる攪拌翼付きの槽を用いることができる。分散液を重合反応槽へ移送した後、分散液中の重合性単量体を重合開始剤で重合させることによって重合体粒子を得ることができる。重合時の好適な攪拌条件としては、重合中に攪拌により消費される動力P[kW]を、重合反応中の懸濁液の体積V[m<sup>3</sup>]で割った攪拌所要動力Pv[kW/m<sup>3</sup>]が0.01～0.6、好ましくは0.05～0.5の範囲である。このような条件で重合を行うことにより、攪拌翼や重合反応槽内にスケールが付着するのを防止し、粒子径分布がシャープな重合体粒子を容易に高収率で得ることができる。

【0046】また、重合体粒子を得た後、該粒子表面にさらに重合体(シェル重合体)を被せることもできる。



重合体を被せる方法としては、重合体粒子を得た反応液に、被覆重合に使用する単量体（シェル単量体）を添加して、引き続き重合させる方法や、一旦、重合体粒子を得た後、任意の重合体成分を添加して当該粒子に重合体成分を会合、吸着又は固着させる方法等がある。重合体粒子をシェル重合体に比較して軟質なもの（例えば、ガラス転移温度の低いもの）にしたコア・シェル型重合体粒子によってトナーを製造した場合には、低温度定着性と高温保存性とのバランスが良好な、いわゆるカプセルトナーを得ることができる。

【0047】さらに、本発明の製造方法では、重合後、必要に応じて重合体粒子を強攪拌して凝集又は会合させて粒子径を大きくすることができる。凝集粒子によって得られるトナーは、表面に凹凸を有する重合体粒子である。

【0048】重合性単量体を重合して重合体分散液を得た後は、必要に応じ、得られた重合体粒子分散液から未反応の重合性単量体を除去し、酸又は水による洗浄工程を設けるのが好ましい。洗浄を行う際の重合体粒子分散液の濃度は、通常5～40重量%、好ましくは10～30重量%の範囲である。分散液の濃度をこの範囲にして酸洗浄を行う場合には、分散液と酸との混合不良を防止することができる。洗浄によってトナー中の残留金属（イオン）量を制限し、環境依存性を抑制できる。

【0049】残留したマグネシウムやカルシウム等の金属（以下、「残留金属等」と略す。）の含有量が少ないトナーは、高温高温条件下でも、1分間に30枚以上を印刷できる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与える。残留金属等の濃度は、好ましくは170ppm以下、より好ましくは150ppm以下、特に好ましくは120ppm以下である。また、例えば、重合体粒子を洗浄脱水するときに、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリフュージ等の洗浄脱水機等を用いて脱水、洗浄、乾燥する方法等により、残留金属等をより低減させることができる。洗浄、脱水は複数回繰り返すのも好ましい。洗浄した後、重合体粒子分散液を脱水し、所望によりさらに水洗し、乾燥することによって、重合体粒子からなるトナーを得ることができる。

【0050】本発明の製造方法によって得られるトナーは、体積平均粒径（ $d_v$ ）が3～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～8 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは6～7 $\mu\text{m}$ であり、平均粒径（ $D_p$ ）が3～8 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4～7 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5～7 $\mu\text{m}$ の範囲である。また、 $D_v/D_p$ は1.0～1.3、好ましくは1.1～1.2の範囲であり、粒子径分布が極めて狭いものである。重合体粒子の体積平均粒径（ $D_v$ ）、平均粒径（ $D_p$ ）は、例えば、マルチサイザー（コールター社製）等の公知の測定装置を用いて測定することができる。

【0051】また、本発明により得られるトナーは、粒

子の絶対最大長を直径とした円の面積（ $S_c$ ）を粒子の実質投影面積（ $S_r$ ）で割った値（ $S_c/S_r$ ）が1～1.3の範囲であり、かつBET比表面積（ $A$ ）[ $\text{m}^2/\text{g}$ ]、個数平均粒径（ $d_n$ ）[ $\mu\text{m}$ ]及び真比重

（ $D$ ）の積（ $A \times d_n \times D$ ）は5～10の範囲のものであるのが望ましい。特に好ましいトナーは、120℃での熔融粘度が10万ポイズ以下、好ましくは0.1～10万ポイズ、より好ましくは1～8万ポイズである。熔融粘度は、例えばフローテスターを用いて測定することができる。このような熔融粘度をもつトナーによれば、高速での印刷によっても高画質が実現する。

【0052】さらに、本発明の製造法により得られる重合体粒子には外添処理を行うことができる。すなわち、粒子の表面に添加剤（以下、「外添剤」という。）を付着又は埋設等させることによって、粒子の帯電性、流動性、保存安定性等を調整することができる。外添剤としては、無機粒子、有機酸塩粒子、有機樹脂粒子等が挙げられる。無機粒子としては、例えば、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が用いられる。有機塩粒子としては、例えば、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、シェルがメタクリル酸エステル共重合体で、コアがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子等が挙げられ、これらの2種以上を組み合わせることもできる。

【0053】これらのうち、無機粒子、特に二酸化珪素が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができるが、疎水化処理された二酸化珪素粒子が特に好適である。外添剤の使用量は特に限定されないが、重合体粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部の範囲である。外添剤を前記重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤と重合体粒子とをヘンシェルミキサー等の混合器に仕込み、攪拌して行う。外添処理を施すことにより、流動性が20%以上、好ましくは30%以上の実質的に球形のトナーを得ることができる。

【0054】

【実施例】次に、本発明の製造法を実施例によりさらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で重合性単量体組成物の配合組成、造粒に用いられる高速攪拌装置の種類、攪拌翼の先端速度A及び攪拌装置の処理部の内部圧力B等を自由に変更することができる。なお、下記の実施例及び比較例においては、図2及び図3に示す高速攪拌装置（クレアミックス）を用いて分散液の造粒を行った。また、部及び%は特に断りのない限り、重量基準である。

【0055】（粒径、粗粉の割合の測定）また、以下の実施例及び比較例において、重合体粒子（トナー粒子）

の体積平均粒径 ( $d_v$ ) 及び粒子径分布、即ち、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ ) は、マルチサイザー (コールター社製) により測定し、決定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:  $100\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度  $10\%$ 、測定粒子個数:  $100,000$  個、の条件で行なった。

【0056】(実施例1) スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体 (これらの単量体を共重合させて得られる共重合体の  $T_g=55^\circ\text{C}$ )、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー (東亜合成化学工業 (株) 製、商品名: AA6、 $T_g=94^\circ\text{C}$ ) 0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t-ブチルメルカプタン1.2部、カーボンブラック (三菱化学 (株) 製、商品名: #25B) 7部、帯電制御樹脂 (藤倉化成 (株) 製、商品名: FCA-626M) 7部をメディア型湿式粉砕機を用いて湿式粉砕を行い、コア用重合性単量体組成物Aを得た。

【0057】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイドの分散液Aを調製した。生成した上記コロイドの粒子径分布をSALD粒子径分布測定器 (島津製作所 (株) 製) で測定したところ、粒径は、 $D_{50}$  (個数粒子径分布の50%累積値) が  $0.35\mu\text{m}$  で、 $D_{90}$  (個数粒子径分布の90%累積値) が  $0.62\mu\text{m}$  であった。

【0058】一方、メチルメタクリレート ( $T_g=105^\circ\text{C}$ ) 2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液Aを得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、 $D_{90}$  が  $1.6\mu\text{m}$  であった。得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液A (コロイド量4.5部) に、コア用重合性単量体組成物Aを投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこにt-ブチルパーオキシイソブチレート (日本油脂社製、商品名: パーブチルI B) 6部を添加して単量体組成物の分散液を得た。

【0059】次いで、得られた分散液を、 $500\text{cc}$  の加圧真空アタッチメント、回転子 (ローターR-2) 201、及び固定子 (スクリーンS-1.0-24) 202を装着し (回転子と固定子との間隙は  $0.2\mu\text{m}$ )、回転子の回転数  $21,000\text{rpm}$  (先端速度  $35\text{m/s}$ ) で稼動している高速攪拌装置 (クレアミックスCLM-0.8S: エムテック社製、図3参照) に、ポンプ (図示を省略) を用いて前記混合液を分散液入り口 (204) より供給し、処理部液出口205のバルブ (図示を省略) を絞り、処理部の内部圧力Bを  $0.3\text{MPa}$  に制御し、 $30\text{kg/hr}$  の流量でコア用単量体組成物の液滴を造粒した。

【0060】次に、造粒されたコア用単量体組成物の水

酸化マグネシウムコロイド分散液に四ホウ酸ナトリウム十水和物を1部添加し、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 $85^\circ\text{C}$  で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ  $100\%$  に達した後、前記シェル用重合性単量体の分散液に水溶性重合開始剤 (和光純薬社製、商品名: VA-086=2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-(2-ハイドロキシエチル) -プロピオンアミド) 0.3部を溶解し、それを反応器に添加し、4時間重合反応を行なわせた後、反応を停止させて、コアシェル型の重合体粒子の水分散液を得た。

【0061】得られた重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、希硫酸で洗浄 ( $25^\circ\text{C}$ 、10分間) して、洗浄した分散液のpHを4.5以下に調整した。この水分散液をろ過し、重合体粒子を単離した。単離した重合体粒子の粒径を測定したところ、 $D_v$  は  $6.72\mu\text{m}$ 、 $D_p$  は  $5.89\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_p$  は1.14であった。

【0062】(実施例2) 実施例1において、処理部液出口205のバルブ (図示を省略) を調節して、処理部の内部圧力Bを  $0.7\text{MPa}$  に制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子の  $D_v$  は  $6.62\mu\text{m}$ 、 $D_p$  は  $5.84\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_p$  は1.13であった。

【0063】(実施例3) 実施例1において、処理部液出口 (205) のバルブ (図示を省略) を調節して、処理部の内部圧力Bを  $1.0\text{MPa}$  に制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子の  $D_v$  は  $6.54\mu\text{m}$ 、 $D_p$  は  $5.77\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_p$  は1.13であった。

【0064】(実施例4) 実施例1において、回転子 (201) の回転数を  $18,000\text{rpm}$  で稼動し、処理部液出口 (205) のバルブ (図示を省略) を調節して、処理部の内部圧力Bを  $0.2\text{MPa}$  に制御し、また、四ホウ酸ナトリウム十水和物の添加をしなかった以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子の  $D_v$  は  $6.85\mu\text{m}$ 、 $D_p$  は  $5.91\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_p$  は1.16であった。

【0065】(実施例5) 実施例4において、回転子 (201) の回転数を  $18,000\text{rpm}$  で稼動し、処理部液出口 (205) のバルブ (図示を省略) を調節して、処理部の内部圧力Bを  $0.3\text{MPa}$  に制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子の  $D_v$  は  $6.86\mu\text{m}$ 、 $D_p$  は  $5.97\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_p$  は1.15であった。

【0066】(実施例6) 実施例4において、回転子 (201) の回転数を  $20,000\text{rpm}$  で稼動し、処理部液出口 (205) のバルブ (図示を省略) を調節して、処理部の内部圧力Bを  $0.27\text{MPa}$  に制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子の  $D_v$  は  $6.77\mu\text{m}$ 、 $D_p$  は  $5.89\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_p$  は1.15であった。

【0067】（比較例1）実施例4において、処理部液出口（205）のバルブ（図示を省略）を調節して、処理部の内部圧力Bを0.22MPaに制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子のDvは6.95 $\mu$ m、Dpは5.70 $\mu$ m、Dv/Dpは1.22であった。

【0068】（比較例2）実施例4において、回転子（201）の回転数を18,000rpmで稼動し、処理部液出口（205）のバルブ（図示を省略）を調節して、処理部の内部圧力Bを0.13MPaに制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子のDvは7.03 $\mu$ m、Dpは5.81 $\mu$ m、Dv/Dpは1.21であった。

【0069】（比較例3）実施例4において、回転子

（201）の回転数を20,000rpmで稼動し、処理部液出口（205）のバルブ（図示を省略）を調節して、処理部の内部圧力Bを0.20MPaに制御した以外は、実施例1と同じ方法で重合体粒子を得た。重合体粒子のDvは7.01 $\mu$ m、Dpは5.79 $\mu$ m、Dv/Dpは1.21であった。

【0070】実施例1～4及び比較例1～3の回転子の回転数（rpm）、攪拌翼の先端速度A（m/s）、攪拌装置処理部の内部圧力B（MPa）、得られた重合体粒子の体積平均粒径（ $\mu$ m）、及び測定されたDv/Dpの値を下記第1表にまとめた。

【0071】

【表1】

第1表

	回転子回転数 (rpm)	攪拌翼の先端速度 (m/s)	処理部の内圧 (MPa)	体積平均粒径 ( $\mu$ m)	Dv/Dp
実施例1	21000	35.0	0.30	6.72	1.14
実施例2	21000	35.0	0.70	6.62	1.13
実施例3	21000	35.0	1.00	6.54	1.13
実施例4	18000	30.0	0.20	6.85	1.16
実施例5	18000	30.0	0.30	6.86	1.15
実施例6	20000	33.3	0.27	6.77	1.15
比較例1	21000	35.0	0.22	6.95	1.22
比較例2	18000	30.0	0.13	7.03	1.21
比較例3	20000	33.3	0.20	7.01	1.21

【0072】実施例1～3と比較例1の粒径データから、高速攪拌装置の処理部の内部圧力Bが、前記式（1）で表される圧力よりも高い場合には、Dv/Dpが小さい値で安定することが分かる。また、実施例4、5と比較例2の粒径データから、回転子の回転速度を下げた場合でも同様な傾向にあることがわかる。また、以上の実施例1～6及び比較例1～3から、高速攪拌装置の処理部の内部圧力Bを、式（1）で表される関係式を満たすように分散液を造粒することで、小粒径で、かつシャープな粒子径分布を有する重合体粒子からなるトナーを得ることができた。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、重合性単量体を含有する単量体組成物の分散液を攪拌装置を用いて造粒する工程と、重合性単量体を重合して重合体粒子を得る工程を有するトナーの製造方法であって、小粒径で、かつ粒子径分布が極めて狭い重合体粒子を得ることができるトナーの製造方法が提供される。また、本発明によれば、高品質のトナーが収率よく得られるのみならず、従来必要であった分級工程を省略するこ

とも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】同心上に配置された櫛歯形状の回転子及び固定子を高速で回転させ、その回転子内側から固定子外側に分散液を流通させて回転子と固定子との間隙で分散液を攪拌させる装置の一例（エバマイルダ）の模式図である。

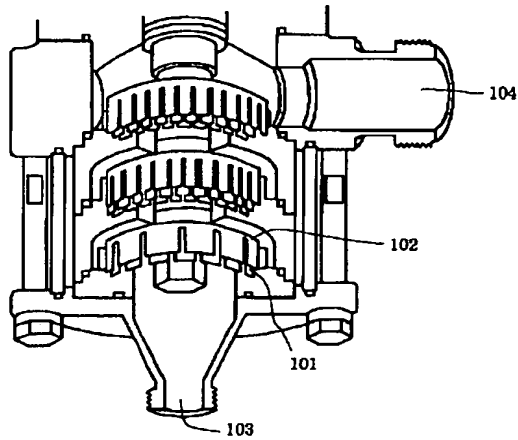
【図2】高速で回転するローターとそれを取り囲むスクリーンに生じる剪断力、衝突力、圧力変動、キャビテーション及びポテンシャルコアの作用によって造粒する装置の一例（クレアミックス）のローター及びスクリーン部分の模式図である。

【図3】図2に示す攪拌装置全体の模式図である。

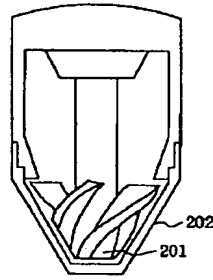
【符号の説明】

101…回転子、102…固定子、103…排出口、104…注入口、201…ローター、202…スクリーン、203…ポット、204…分散液入り口、205…液出口、206…温度センサー、207…冷却ジャケット、208…冷却コイル

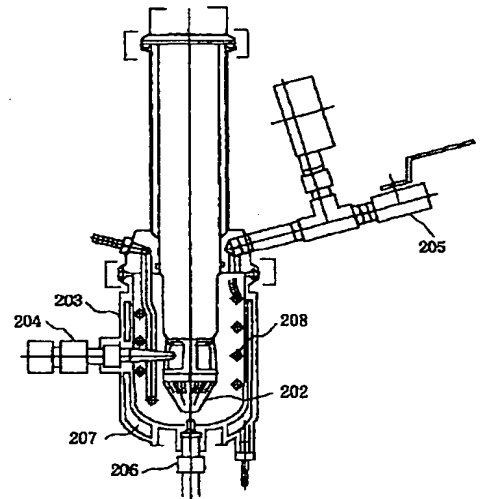
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 一宏  
神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 2H005 AB06  
4J011 DB04 JA03 JA04 JA05 JA07  
JA08 JA13 JB06 JB08 JB11  
JB26